

⑤1

Int. Cl. 2:

C 01 B 5-02

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



1  
8  
1

①1

# Patentschrift 18 02 867

②1

Aktenzeichen: P 18 02 867.6-41

②2

Anmeldetag: 12. 10. 68

④3

Offenlegungstag: 11. 6. 70

④4

Bekanntmachungstag: 25. 7. 74

④5

Ausgabetag: 22. 5. 75

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

—

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser

⑦3

Patentiert für: Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG, 4300 Essen

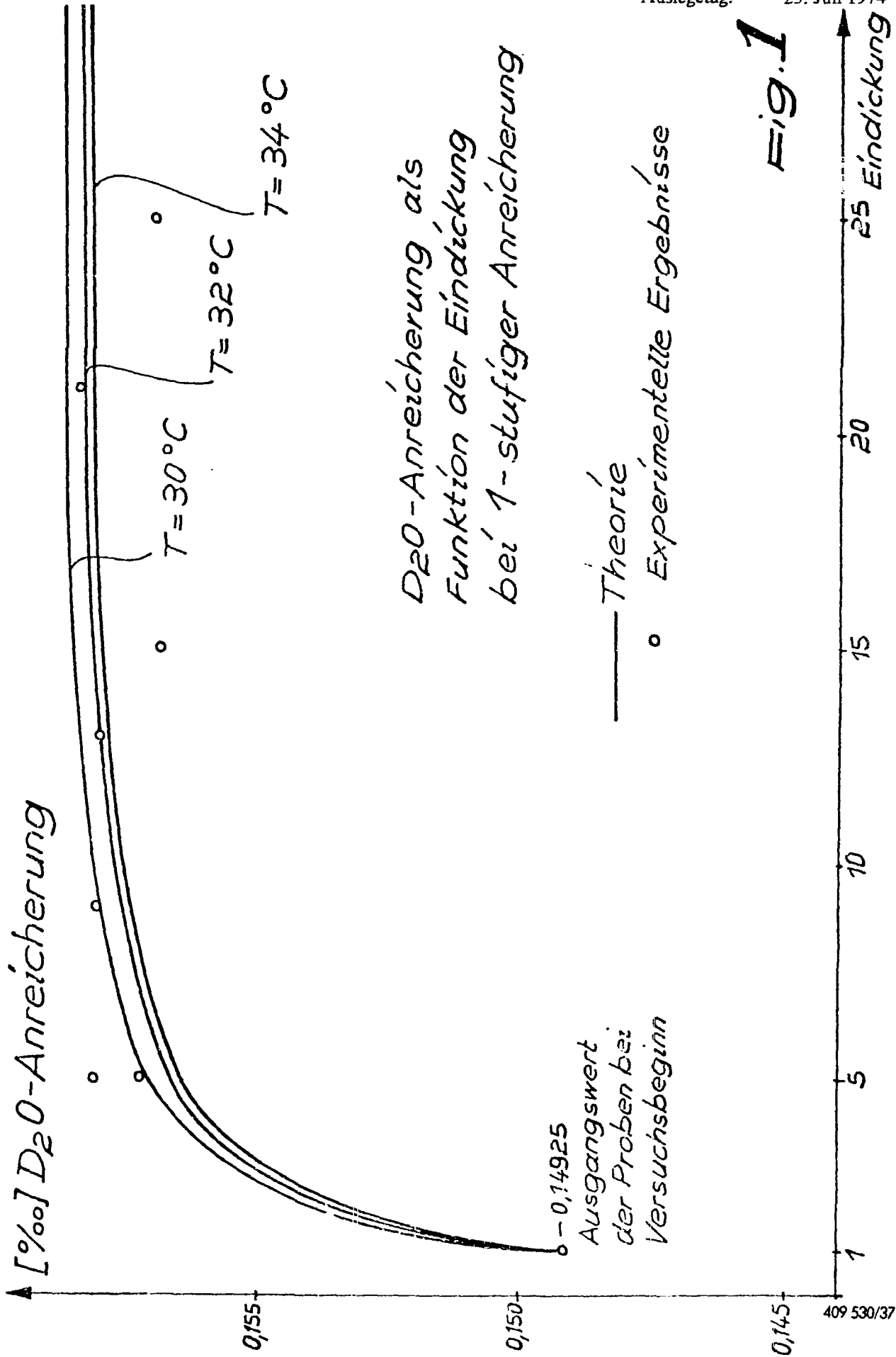
⑦2

Erfinder: Mandel, Heinrich, Prof.Dr.phil. Dr.-Ing., 4300 Essen

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

Nummer: 1 802 867  
Int. Cl.: C 01 b, 5/02  
Deutsche Kl.: 12 i, 5/02  
Auslegungstag: 25. Juli 1974



D<sub>2</sub>O-Anreicherung als Funktion der Eindickung bei 1-stufiger Anreicherung

— Theorie  
o Experimentelle Ergebnisse

Fig. 1

o - 0,14925  
Ausgangswert der Proben bei Versuchsbeginn

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser bei der Kühlwasserrückkühlung mit Hilfe von über offene Kühltürme geführten Kühlkreisläufen, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Kühlkreisläufe hintereinandergeschaltet, das durch Entnahme und durch Verdampfen aus den offenen Kühltürmen dem jeweiligen Kühlkreislauf entzogene Umlaufwasser aus dem Umlaufwasser des jeweils vorgeschalteten Kühlkreislaufes ergänzt, aus dem letzten Kühlkreislauf der Reihe das mit Deuterium angereicherte Wasser entnommen und dem ersten Kühlkreislauf der Reihe eine der entnommenen bzw. insgesamt verdampften Menge äquivalente Menge Frischwasser zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reihenfolge der Hintereinanderschaltung der Kühlkreisläufe umgeschaltet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser bei der Kühlwasserrückkühlung mit Hilfe von über offene Kühltürme geführten Kühlkreisläufen.

Bei der Herstellung von schwerem Wasser hat die Deuteriumkonzentration des Ausgangsstoffes einen maßgeblichen Einfluß auf die Gesteungskosten. Aus diesem Grunde ist bereits vorgeschlagen worden, Seewasser als Ausgangsstoff zu verwenden, da dieses von den natürlich vorkommenden Wässern den höchsten Deuteriumgehalt aufweist. Allerdings müssen dabei die durch den Salzgehalt verursachten Schwierigkeiten und zusätzlichen Aufwendungen in Kauf genommen werden. Um diese Nachteile zu umgehen, sind sogenannte parasitäre Anreicherungsverfahren vorgeschlagen worden, d. h. Verfahren, nach denen beispielsweise eine vorgegebene Wasserstoffmenge, die für einen anderen chemischen Prozeß benötigt wird, dazu verwendet wird, zunächst mittels einer Isotopenaustauschreaktion Wasser mit dem Deuterium aus dieser Wasserstoffmenge anzureichern. Bei derartigen Verfahren ist jedoch die herstellbare Schwerwassermenge durch die Menge des zur Verfügung stehenden Wasserstoffes und dessen natürliche Deuteriumkonzentration begrenzt.

In einer älteren Anmeldung (vgl. DT-OS 1 767 700) ist die Verwendung der Abwärme des Rückkühlbetriebes von Kraftwerksanlagen mit Rückkühl-Kühltürmen und Kühlwasserkreislauf für die Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser vorgeschlagen worden. Danach wird die wasserdampfgesättigte Kühlluft eines offenen Kühlturmes in einer nachgeschalteten Abtriebszone zum Abtreiben der leichter siedenden Normalwasser-Komponente des bei normalem Kühlturbetrieb aufzugebenden Zusatzwassers eingesetzt und dadurch Deuterium im Kühlwasserkreislauf angereichert, aus dem das angereicherte Wasser abgezogen werden kann. Nach dem Vorschlag der älteren Anmeldung wird mit besonders dafür eingerichteten Kühltürmen einstufig gearbeitet. Das ist nachteilig, da hierbei eine besondere Ausbildung der Kühltürme erforderlich ist und nur mit sehr großem Aufwand eine befriedigende Anreicherung des Deuteriums erreicht wird.

Demgegenüber besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung so weiterzubilden, daß unter Einsatz herkömmlicher Kühltürme eine verbesserte Deuteriumanreicherung erzielt wird.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung dadurch gelöst, daß mehrere Kühlkreisläufe hintereinandergeschaltet, das durch Entnahme und durch Verdampfen aus den offenen Kühltürmen dem jeweiligen Kühlkreislauf entzogene Umlaufwasser aus dem Umlaufwasser des jeweils vorgeschalteten Kühlkreislaufes ergänzt, aus dem letzten Kühlkreislauf der Reihe das mit Deuterium angereicherte Wasser entnommen und dem ersten Kühlkreislauf der Reihe eine der entnommenen bzw. insgesamt verdampften Menge äquivalente Menge Frischwasser zugeführt wird.

Die Erfindung geht von der Tatsache aus, daß auf Grund der Verschiedenheit der Dampfdrücke von normalem und von schwerem Wasser bei der Verdampfung einer Mischung das schwere Wasser in der flüssigen Phase angereichert wird. Da die Dampfdrücke sich jedoch nur wenig unterscheiden, läßt sich bei einstufiger Arbeitsweise nur eine geringe Anreicherung erzielen. Hiervon ausgehend lehrt die Erfindung eine wesentliche Verbesserung der Anreicherung durch kolonnenartiges Hintereinanderschalten mehrerer Kühlkreisläufe. Dabei wird das Umlaufwasser eines bestimmten Kühlkreislaufes, das einen diesem Kühlkreislauf entsprechenden Endwert der Deuterium-Anreicherung aufweist, in einen nachgeschalteten Kühlkreislauf überführt, wo eine weitere Anreicherung erfolgt. Schließlich wird aus dem letzten der hintereinandergeschalteten Kühlkreisläufe das mit Deuterium angereicherte Wasser entnommen, während die durch Verdampfung in den einzelnen Kühltürmen sowie durch die Entnahme verursachten Wasserverluste durch Zufuhr von Frischwasser in den ersten der hintereinandergeschalteten Kühlkreisläufe ergänzt werden.

Bei Kühlwasserrückkühlanlagen ist regelmäßig ein als Abschlämmen bezeichneter Abzug von Umlaufwasser erforderlich, um zu verhindern, daß im Kühlkreislauf der infolge der Verdampfung ansteigende Salzgehalt des Umlaufwassers unzulässig hoch wird. Ein besonderes Abschlämmen kann entfallen, wenn bei Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Menge des aus dem letzten Kühlkreislauf entnommenen, mit Deuterium angereicherten Wassers der Menge entspricht, die sonst im Wege des Abschlämmens abgezogen werden müßte, und wenn die Hintereinanderschaltung der Kühlkreisläufe entsprechend eingerichtet ist. Es ist dabei zu beachten, daß eine hinreichend große Menge mit Deuterium angereicherten und weiterer Verarbeitung zuzuführenden Wassers aus dem letzten Kühlkreislauf entnommen wird, da anderenfalls der Salzgehalt im letzten Kühlkreislauf unzulässig ansteigen kann. Dieser Gefahr kann nach einer weiteren Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf einfache Weise wirkungsvoll dadurch begegnet werden, daß die Reihenfolge der Hintereinanderschaltung der Kühlkreisläufe umgeschaltet wird. Damit wird in geeigneten Zeitabständen die Reihenfolge, in der die Kühlkreisläufe hintereinandergeschaltet sind, geändert, so daß sich eine gleichmäßige Verteilung der durch die Verdampfung verursachten Erhöhung der Salzkonzentration auf alle Kühlkreisläufe ergibt. Das Umlaufwasser der Kühlkreisläufe kann aber auch einer Entsalzung unterzogen werden durch Einbeziehung von Entsalzungseinrichtungen in die Kühlkreisläufe. In jedem Fal-

le läßt sich die Entnahmemenge von auf optimale Konzentration mit Deuterium angereichertem Wasser für die Deuteriumgewinnung ohne Einschränkung durch betrieblich unzulässig hohe Salzkonzentration im Umlaufwasser einstellen.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand von Zeichnungen sowie einer Tabelle ausführlicher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 in graphischer Darstellung die Abhängigkeit der Deuterium-Anreicherung in Abhängigkeit von der bei der Verdampfung eintretenden Eindickung einer Salzlösung bei einstufiger Anreicherung.

Fig. 2 in tabellarischer Darstellung Meßwerte zu der in Fig. 1 gegebenen Abhängigkeit.

Fig. 3 den theoretisch bestimmten zeitlichen Verlauf der Anreicherung in den einzelnen Kühlkreisläufen bei mehrstufiger Anreicherung.

Fig. 4 in schematischer Darstellung eine aus drei Kühlkreisläufen bestehende Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

Die Fig. 1 und 2 geben in graphischer bzw. tabellarischer Form Ergebnisse wieder, die an einer einstufigen Versuchsanlage, bestehend aus einem Kühlturm mit einer Grundfläche von 1 m<sup>2</sup>, einem Wärmetauscher und einer Umwälzpumpe, gewonnen wurden. Die Verdunstungsverluste wurden hierbei durch vollentsalztes Wasser ersetzt, um Ausscheidungen von Calciumkarbonaten zu verhindern. Dem Zusatzwasser wurde Natriumchlorid zugesetzt, so daß sich aus dem Chloridgehalt der aus dem Kühlkreislauf entnommenen Proben die durch die Verdampfung verursachte Eindickung ermitteln ließ. Fig. 1 zeigt in einzelnen mit ausgezogenen Kurven die theoretisch zu erwartende Anreicherung in Abhängigkeit von der Eindickung für verschiedene Temperaturen, während die an den entnommenen Proben ermittelten Meßwerte durch Kreise gekennzeichnet sind. Die in Fig. 2 wiedergegebene Tabelle enthält zu jeder Probe die elektrische Leitfähigkeit, den daraus bestimmten Gehalt an Natriumchlorid, die hieraus ermittelte, durch Verdampfung bewirkte Eindickung sowie die zugehörige Abweichung des Deuteriumgehaltes vom Deuteriumgehalt des Standard-Seewassers (SMOW) und den entsprechenden Deuteriumgehalt in ppm. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Umlaufwasser von offenen Kühlkreisläufen bereits nach einstufiger Anreicherung eine gegenüber dem zugeführten Wasser erhöhte Deuteriumkonzentration aufweist.

Dieser Effekt wird durch eine kolonnenartige Hintereinanderschaltung der Kühlkreisläufe erheblich verstärkt. Fig. 3 zeigt in graphischer Darstellung den zeitlichen Verlauf der Deuterium-Anreicherung in den ein-

zelnen Kühlkreisläufen bei mehrstufiger (im Beispiel 10stufiger) Anreicherung auf Grund theoretischer Berechnung. Zum Vergleich ist in dieser Darstellung mit einer gestrichelten Kurve der zeitliche Verlauf der Anreicherung bei Verwendung von nur einem Kühlkreislauf dargestellt. Hieraus geht deutlich hervor, daß durch die Hintereinanderschaltung mehrerer Kühlkreisläufe eine bedeutende Erhöhung der Deuterium-Anreicherung erzielt wird. Dabei ist insbesondere als überraschend zu bemerken, daß in den letzten der hintereinandergeschalteten Kühlkreisläufe eine erheblich stärkere Anreicherung erfolgt als in den ersten. Im übrigen ist aus der Fig. 3 zu entnehmen, daß der bei einstufiger Anreicherung erzielte Endwert höher ist als die in den ersten vier Stufen bei 10stufiger Anreicherung erzielte Deuterium-Anreicherung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei mehrstufiger Anreicherung den ersten Stufen verhältnismäßig große Mengen Umlaufwasser entzogen werden, um die in den nachfolgenden Stufen auftretenden Wasserverluste zu ergänzen. Infolgedessen zeigen diese ersten Stufen einen verringerten Wirkungsgrad.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreichten Vorteile sind hiernach vor allem darin zu sehen, daß bei der Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser bei der Kühlwasserrückkühlung eine bedeutende Erhöhung der Anreicherung erzielt wird. Insbesondere ist zu beachten, daß dieses Ergebnis mit herkömmlichen Kühltürmen und ohne besondere Einrichtungen erzielt wird.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren an Hand der lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Fig. 4 ausführlicher erläutert. Diese Fig. 4 zeigt das Schema einer Anlage zur Gewinnung von mit Deuterium angereichertem Wasser mit drei Kühlkreisläufen 1a, 1b, 1c. Das Umlaufwasser der drei Kühlkreisläufe 1a, 1b, 1c wird über die zu kühlenden Aggregate (z. B. Kondensatoren 2a, 2b, 2c von Kraftwerksanlagen) den Kühltürmen 3a, 3b, 3c zugeführt, wo jeweils ein Teil A, B, C verdampft. Das dem letzten Kreislauf 1c über die Leitung 7 entzogene, mit Deuterium angereicherte Wasser und die verdampfte Menge C werden über die Leitung 6 aus dem Kühlkreislauf 1b ergänzt. Entsprechend wird das dem Kühlkreislauf 1b über die Leitung 6 und durch die verdampfte Menge B entzogene Umlaufwasser aus dem Kühlkreislauf 1a über die Leitung 4 ergänzt. Die Verdampfungsverluste A, B, C und das aus der Leitung 7 entnommene, mit Deuterium angereicherte Wasser werden schließlich über die Frischwasserzuführung 5 dem Kühlkreislauf 1a zuge-

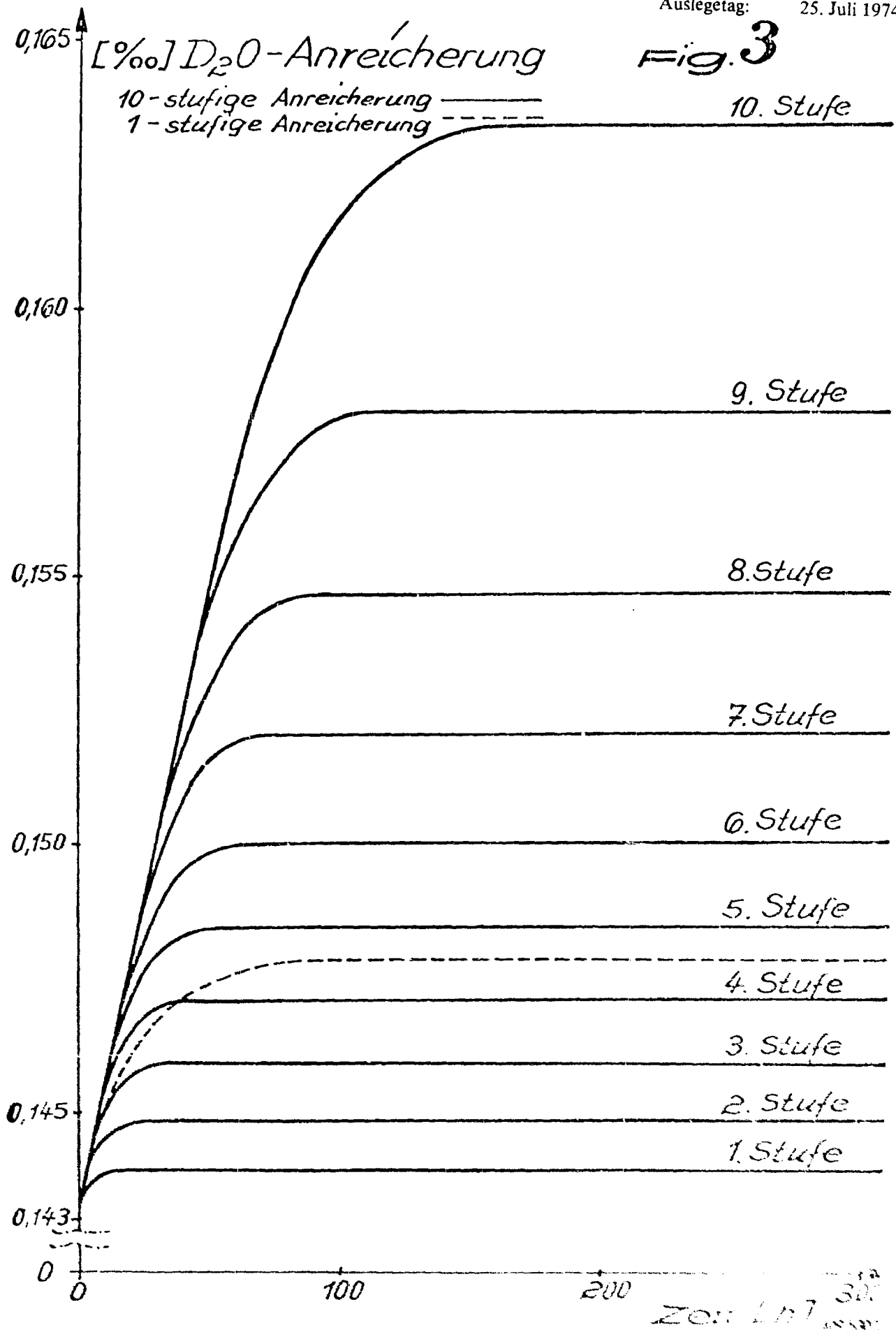
Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

Nummer: 1 802 867  
 Int. Cl.: C 01 b, 5/02  
 Deutsche Kl.: 12 i, 5/02  
 Auslegungstag: 25. Juli 1974

| Probe | Leitfähigkeit<br>µS / cm | Chlorid-Gehalt<br>mg Cl' / l | Eindickung<br>x - fach | Δ smow<br>o/oo | Deuterium<br>ppm |
|-------|--------------------------|------------------------------|------------------------|----------------|------------------|
| 1     | 17                       | 6                            | -                      | - 55,3         | 149,26           |
| 2     | 230                      | 29                           | 5                      | - 5,2          | 157,18           |
| 3     | 513                      | 93                           | 15                     | - 7,0          | 156,89           |
| 4     | 665                      | 150                          | 25                     | - 5,8          | 157,08           |
| 5     | 860                      | 210                          | 35                     | - 0,4          | 157,94           |
| 6     | 1 140                    | 270                          | 45                     | - 0,2          | 157,97           |
| 7     | 1 480                    | 348                          | 58                     | + 3,9          | 158,62           |
| 8     | 1 630                    | 385                          | 64                     | + 1,1          | 158,17           |
| 9     | 1 960                    | 475                          | 79                     | - 4,9          | 157,23           |
| 10    | 2 250                    | 546                          | 91                     | - 2,7          | 157,57           |

Fig. 2

Nummer: 1 802 867  
Int. Cl.: C 01 b, 5/02  
Deutsche Kl.: 12 i, 5/02  
Auslegungstag: 25. Juli 1974



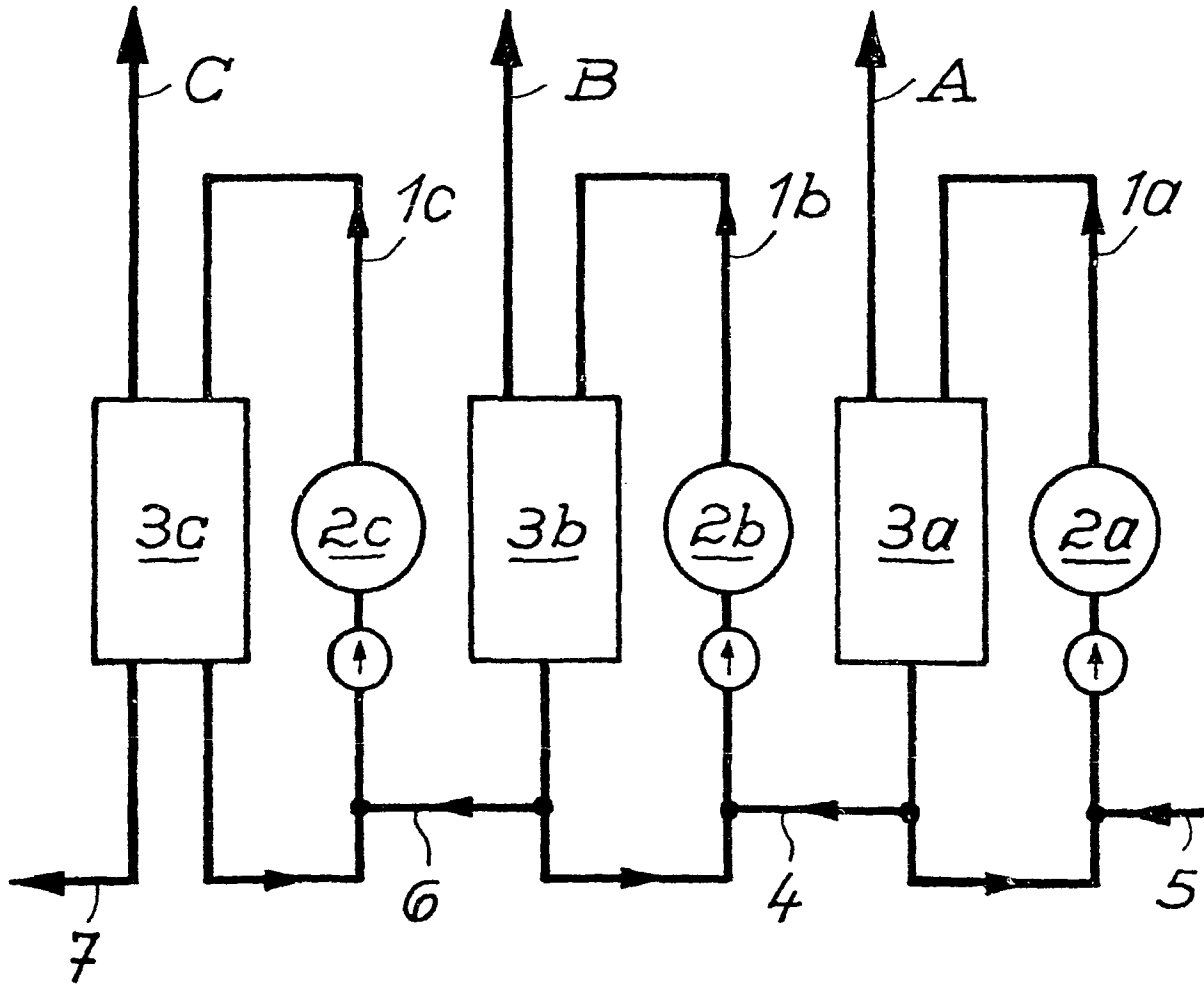


Fig. 4